

DE00/4149



REC'D 29 JAN 2001

WIPO

PCT

EUU ✓

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 199 60 329.4

Anmeldetag: 15. Dezember 1999

Anmelder/Inhaber: Robert Bosch GmbH, Stuttgart/DE

Bezeichnung: Elektrochemischer Meßfühler

IPC: G 01 N 27/407

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 18. Januar 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

23.11.99 Pg

5

ROBERT BOSCH GMBH, 70442 Stuttgart

10

Elektrochemischer Meßfühler

Stand der Technik

15

Die Erfindung geht aus von einem elektrochemischen Meßfühler nach dem Oberbegriff der unabhängigen Ansprüche.

20

Die Meßfühler der gattungsgemäßen Art müssen im aktiven Bereich auf Temperaturen über zirka 350 °C erwärmt werden, um die notwendige Ionenleitfähigkeit des Festelektrolytkörpers zu erreichen. Um die Meßgenauigkeit des Meßfühlers zu erhöhen, ist bekannt, die Betriebstemperatur der Meßzelle, also des Festelektrolytkörpers im Meßbereich, zu kontrollieren und erforderlichenfalls einzuregeln. Hierzu ist bekannt, dem Meßfühler eine Heizeinrichtung zuzuordnen, die abhängig von einer an der Meßzelle gemessenen Betriebstemperatur beziehungsweise abschaltbar ist.

25

30

Um die Betriebstemperatur der Meßzelle zu ermitteln, ist bekannt, den Meßfühler mit einer Wechselspannung zu beaufschlagen und mit einer Meßeinrichtung einen

Gesamtwechselstromwiderstand zu ermitteln, der sich aus den Wechselstromwiderständen des Festelektrolytkörpers sowie der entsprechenden Elektroden und Elektrodenzuleitungen zusammensetzt. Aus dem Gesamtwiderstand kann auf den
5 temperaturabhängigen Innenwiderstand des Festelektrolytkörpers im Meßbereich und damit auf seine Temperatur im Meßbereich geschlossen werden.

10 Bei dem bekannten Verfahren ist nachteilig, daß die Meßeinrichtung, die den temperaturabhängigen Widerstand des Festelektrolytkörpers ermittelt, von einem konstanten Widerstand der Elektroden und der Elektrodenzuleitungen ausgeht. Der Widerstand der Elektrodenzuleitungen und der
15 Elektroden unterliegt aber einer relativ starken fertigungsbedingten Streuung. Die Meßeinrichtung schlägt diesen nicht vernachlässigbaren Streuungsfehler einer temperaturbedingten Änderung des Widerstandes des Festelektrolytkörpers im Meßbereich zu und stellt ein entsprechendes fehlerbehaftetes Regelsignal für die
20 Heizeinrichtung des Meßfühlers zur Verfügung. Hierdurch wird der Meßfühler auf eine falsche Betriebstemperatur geregelt.

25 Nachteilig ist weiterhin, daß der Festelektrolytkörper im Zuleitungsbereich einen weiteren Innenwiderstand bildet, der zum Innenwiderstand des Festelektrolytkörpers im Bereich der Elektroden (Meßbereich) parallel geschaltet ist und ebenfalls einen nicht vernachlässigbaren Beitrag zum Gesamtwiderstand liefert. Wenn zudem die Temperatur im Zuleitungsbereich höher ist als im Meßbereich, vermindert
30 sich der Innenwiderstand des Festelektrolytkörpers im Zuleitungsbereich und liefert einen Beitrag zum Gesamtwiderstand, der von der Temperatur des

Festelektrolytkörpers im Zuleitungsbereich abhängt.
Hierdurch wird der Meßfühler ebenfalls auf eine falsche
Betriebstemperatur geregelt.

5 Zur Vermeidung des Einflusses des Innenwiderstandes im
Zuleitungsbereich ist aus der DE 198 37 607 A1 bekannt, die
Zuleitung einer Elektrode gegenüber dem Zuleitungsbereich
des Festelektrolytkörpers mit einer elektrisch isolierenden
Schicht zu versehen. Diese Ausführung hat den Nachteil, daß
10 die Verwendung mindestens einer isolierenden Schicht
zusätzlich mindestens einen Druckschritt erfordert und daher
fertigungstechnisch aufwendig ist.

Vorteile der Erfindung

15 Der erfindungsgemäße elektrochemische Meßfühler mit den
kennzeichnenden Merkmalen der unabhängigen Ansprüche hat
gegenüber dem Stand der Technik den Vorteil einer verbesserten
Regelung der Betriebstemperatur, wodurch eine präzisere und
20 gleichmäßigere Funktion des Meßfühlers ermöglicht wird.

Mit der durch die kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 1
beschriebenen Erfindung wird erreicht, daß der Innenwiderstand
zwischen den auf einem Festelektrolytkörper angeordneten
25 Elektrodenzuleitungen deutlich höher ist als der Innenwiderstand
zwischen den jeweiligen Elektroden. Somit wird der Beitrag, den
der Innenwiderstand im Zuleitungsbereich des
Festelektrolytkörpers, der zum Innenwiderstand im Meßbereich des
Festelektrolytkörpers parallel geschaltet ist, zum
30 Gesamtwiderstand leistet, deutlich vermindert. Damit ist der
Einfluß des Innenwiderstandes im Zuleitungsbereich auf die
Temperaturregelung vernachlässigbar. Ein weiterer,

fertigungstechnischer Vorteil besteht darin, daß durch die Einsparung einer elektrisch isolierende Schicht ein Druckschritt entfällt.

5 Gemäß der durch die kennzeichnenden Merkmale des unabhängigen Anspruchs 11 beschriebenen Erfindung wird erreicht, daß der Widerstand mindestens einer Elektrodenzuleitung einen geringeren Beitrag zum Gesamtwiderstand leistet. Weiterhin wird die
10 Elektrodenzuleitung aus einem Material gefertigt, das bezüglich seines Widerstandes eine geringere Fertigungsstreuung aufweist. Somit ist der Einfluß des Widerstandes der Elektrodenzuleitung zum Gesamtwiderstand geringer.

15 Mit der Erfindung des unabhängigen Anspruchs 21, der eine Kombination der kennzeichnenden Merkmale des ersten und des zweiten unabhängigen Anspruchs darstellt, wird eine weitere Verbesserung der Regelung der Betriebstemperatur des
20 Meßfühlers erreicht.

Durch die in den Unteransprüchen aufgeführten Maßnahmen sind vorteilhafte Weiterbildungen des in den unabhängigen
25 Ansprüchen angegebenen Meßfühlers möglich.

Die Ausbildung der Innenpumpelektrodenzuleitung und/oder der Referenzelektrodenzuleitung mit einem Material, das gegenüber der jeweiligen Elektrode eine geringere oder gar keine Ionenleitfähigkeit aufweist, hat den zusätzlichen Vorteil, daß
30 die resistive Kopplung der jeweiligen Elektrodenzuleitungen, die zu einer Rückwirkung der Pumpspannung auf die Meßspannung der Sensorzelle führen kann, verhindert wird. Dadurch wird die

Lambda=1-Welligkeit verringert oder sogar verhindert und damit die Regeldynamik des Meßfühlers weiter verbessert.

5 Ein weiterer zusätzlicher Vorteil ergibt sich aus der Ausbildung der Außenpumpelektrodenzuleitung und/oder Innenpumpelektrodenzuleitung mit einem Material, das gegenüber dem Material der jeweiligen Elektrode niederohmig ist. Hierdurch wird erreicht, daß sich der Abfall der Pumpspannung in der Außenpumpelektrodenzuleitung und/oder Innenpumpelektrode verringert und somit die Pumpfunktion verbessert ist.

10 Eine besondere Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, daß die Referenzelektrodenzuleitung in der Schichtebene des Heizers angeordnet wird, wodurch mindestens ein Druckschritt eingespart werden kann. In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird Heizer und Referenzelektrodenzuleitung aus demselben Material gefertigt, wodurch sich ein weiterer fertigungstechnischer Vorteil ergibt.

20
Zeichnung

Die Erfindung wird anhand der Zeichnung und der nachfolgenden Beschreibung erläutert. Es zeigen:

- 25 **Fig. 1** ein erstes Ausführungsbeispiel eines Meßfühlers in einer Explosionsdarstellung,
- Fig. 2** ein weiteres Ausführungsbeispiel eines Meßfühlers in einer Explosionsdarstellung,
- Fig. 3** eine Elektrode mit Elektrodenzuleitung eines Meßfühlers in Draufsicht und
- 30 **Fig. 4** eine Elektrode mit Elektrodenzuleitung sowie ein Heizer in Draufsicht

Beschreibung der Ausführungsbeispiele

Die Figur 1 zeigt einen elektrochemischen Meßfühler zur Analyse von Gasen in Form eines planaren Sensorelements 10. Das Sensorelement 10 mit einem Meßbereich 61 und einem Zuleitungsbereich 62 weist elektrische Anschlußkontakte 60, eine als Heizerfolie bezeichnete erste Festelektrolytfolie 11, eine Isolationsschicht 12, einen Heizer 13, eine weitere Isolationsschicht 14, eine als Referenzgaskanalfolie bezeichnete zweite Festelektrolytfolie 20 sowie eine Referenzelektrode 21 mit Referenzelektrodenzuleitung 22 auf. In der Referenzgaskanalfolie 20 ist ein Referenzgaskanal 29 ausgebildet, der im Zuleitungsbereich über eine Öffnung mit der Luft als Referenzgasatmosphäre in Verbindung steht. Das Sensorelement weist ferner über der Referenzelektrode 21 und der Referenzelektrodenzuleitung 22 eine als Meßfolie bezeichnete dritte Festelektrolytfolie 23, eine Meßelektrode 26 mit Meßelektrodenzuleitung 27 sowie eine poröse Schutzschicht 28 auf.

Die Figur 2 zeigt ein weiteres Ausführungsbeispiel eines elektrochemischen Meßfühlers zur Analyse von Gasen. Dieser Meßfühler ist eine sogenannte Breitbandsonde mit zwei Zellen 37, 38. Die erste Zelle 37 ist eine Konzentrationszelle, die nach dem Nernst-Prinzip arbeitet. Die Wirkungsweise der ersten Zelle 37 entspricht dem in Figur 1 beschriebenen Meßfühler. Für die gleichen Elemente werden daher in Figur 2 die gleichen Bezugszeichen verwendet. Die zweite Zelle 38 ist eine elektrochemische Pumpzelle, die mit der ersten Zelle 37 zusammenlaminiert ist und die in an sich bekannter Weise nach dem Funktionsprinzip der Breitbandsonde mit der Konzentrationszelle zusammenwirkt. Im Übergangsbereich

zwischen erster Zelle 37 und zweiter Zelle 38 ist eine Zwischenschicht 35 und eine Füllschicht 34 zur Ausbildung eines nicht näher dargestellten Zwischenraumes zur Aufnahme der Diffusionsbarriere 30 angeordnet. Die zweite Zelle 38 weist eine Innenpumpelektrode 31 mit Innenpumpelektrodenzuleitung 32, eine als Pumpfolie bezeichnete vierte Festelektrolytfolie 33, eine Außenpumpelektrode 40 mit Außenpumpelektrodenzuleitung 41 sowie eine poröse Schutzschicht 42 auf. Die Meßelektrodenzuleitung 27 und die Innenpumpelektrodenzuleitung 32 laufen im Zuleitungsbereich 62 des Sensorelements 10 zusammen.

Die Figur 3 zeigt eine Großfläche einer Festelektrolytfolie 49 mit einer Elektrode 50 und einer Elektrodenzuleitung 51, die beispielsweise die Meßelektrode 26 mit Meßelektrodenzuleitung 27 oder die Referenzelektrode 21 mit Referenzelektrodenzuleitung 22 des in Figur 1 gezeigten Meßfühlers ausbilden können. Die in Figur 3 gezeigte Elektrode 50 mit Elektrodenzuleitung 51 kann beispielsweise auch die Außenpumpelektrode 40 mit Außenpumpelektrodenzuleitung 41, die Innenpumpelektrode 31 mit Innenpumpelektrodenzuleitung 32, die Meßelektrode 26 mit Meßelektrodenzuleitung 27 oder die Referenzelektrode 21 mit Referenzelektrodenzuleitung 22 des in Figur 2 dargestellten Meßfühlers darstellen.

Die Elektrodenzuleitung 51 besteht aus einem elektrisch leitenden Material, vorzugsweise aus Platin, und weist zur mechanischen Stabilisierung einen keramischen Anteil, beispielsweise 7 Vol.-% Al_2O_3 auf. Die Elektrode 50 besteht aus einem katalytischen Material, vorzugsweise Platin, und einem keramischen Material, vorzugsweise aus 20 Vol.-% mit Y_2O_3 stabilisiertem ZrO_2 . In einer weiteren Ausführung weist die

Elektrode 50 weiterhin eine durch einen Porenbildner erzeugte Porosität auf. Der Übergang zwischen Elektrode 50 und Elektrodenzuleitung 51 ist mit einem keilförmigen Übergangsbereich 52 mit einer Überlappzone ausgeführt. Die Herstellung von Elektrode 50 und Elektrodenzuleitung 51 erfolgt nach einem an sich bekannten Verfahren, zum Beispiel durch Siebdruck.

Die beschriebene Ausführung kann für jede der in Figur 1 und 2 gezeigten Elektroden und jeweiligen Elektrodenzuleitungen in beliebiger Kombination angewendet werden. Es ist durchaus denkbar, die beschriebene Ausführung der Elektrode 50 mit Elektrodenzuleitung 51 auch für andere elektrochemische Meßfühler der gattungsgemäßen Art anzuwenden.

Bei dem Ausführungsbeispiel zur Breitbandsonde (Figur 2) sind zur Verminderung der Lambda=1-Welligkeit die Innenpumpelektrodenzuleitung 32 und/oder die Referenzelektrodenzuleitung 22 mit Al_2O_3 als keramische Komponente ausgeführt. Das Al_2O_3 besitzt im Vergleich zu dem mit Y_2O_3 stabilisiertem ZrO_2 , das als keramisches Material für die Elektrode 21, 31 zweckmäßig ist, keine Ionenleitfähigkeit. Dadurch kommt es zwischen den Elektrodenzuleitungen 22, 32 zu keiner Ionenleitung, wodurch in diesem Bereich der Innenwiderstand erhöht wird.

Ein weiteres Ausführungsbeispiel für eine Breitbandsonde (Figur 2) besteht darin, daß die Außenpumpelektrodenzuleitung 41 zur Verminderung des Abfalls der Pumpspannung im Zuleitungsbereich ein im Vergleich zum Material der Außenpumpelektrode 40 niederohmiges Material aufweist. Dies wird dadurch erreicht, daß der Anteil des elektrisch leitenden Materials, zum Beispiel des

Platins, im Cermet-Material der Außenpumpelektrodenzuleitung 41 höher ist als in der Außenpumpelektrode 40.

5

In Figur 4 ist eine weitere Ausführungsform dargestellt, in der die Elektrode 50 und Elektrodenzuleitung 51 mit einem Übergangsbereich 52 in einer Schichtebene angeordnet sind, in der sich ein in den Festelektrolytkörper eingebetteter Heizer 55 befindet. Beispielsweise werden dazu der Heizer 55, die Elektrode 50 und die Elektrodenzuleitung 55 auf die erste Isolationsschicht 12 gedrückt. In bevorzugter Ausführung ist der Heizer 55 aus demselben Material wie die Elektrodenzuleitung 51 gefertigt.

10

23.11.99 Pg

ROBERT BOSCH GMBH, 70442 Stuttgart

5 Ansprüche

10 1. Elektrochemischer Meßfühler zur Bestimmung von Gaskomponenten und/oder Gaskonzentrationen in Gasgemischen mit mindestens einer auf einem ionenleitenden Festelektrolytkörper angeordneten Elektrode, zu der eine Elektrodenzuleitung geführt ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrodenzuleitung (51) ein Material aufweist, das im Vergleich zum Material der Elektrode (50) eine wesentlich geringere oder keine Ionenleitfähigkeit besitzt.

15 2. Elektrochemischer Meßfühler nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrode (50) und die Elektrodenzuleitung (51) jeweils aus einem Cermet-Material gebildet sind und daß die wesentlichen keramischen Komponenten von Elektrode (50) und Elektrodenzuleitung (51) unterschiedlich
20 sind.

25 3. Elektrochemischer Meßfühler nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die keramische Komponente der Elektrodenzuleitung (51) 5 - 10 Vol.-% Al_2O_3 aufweist.

4. Elektrochemischer Meßfühler nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die keramische Komponente der Elektrode (50) 10 - 60 Vol.-%, vorzugsweise 20 Vol.-% mit Y_2O_3 stabilisiertes ZrO_2 aufweist.

30 5. Elektrochemischer Meßfühler nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest die Elektrode (50) durch Zugabe eines Porenbildners eine erhöhte Porosität aufweist.

6. Elektrochemischer Meßfühler nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die metallische Komponente der Elektrode (50) und/oder der Elektrodenzuleitung (51) Pt aufweist.

5

7. Elektrochemischer Meßfühler nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen Elektrodenzuleitung (51) und Elektrode (50) ein keilförmiger Übergangsbereich (52) mit einer Überlappzone ausgebildet ist.

10

8. Elektrochemischer Meßfühler nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Elektrodenzuleitung (51) und/oder Elektrode (50) in einer Schichtebene angeordnet sind/ist, in der sich ein in den Festelektrolytkörper eingebetteter Heizer (55) befindet.

15

9. Elektrochemischer Meßfühler nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Heizer (55) aus demselben Material wie die Elektrodenzuleitung (51) gefertigt ist.

20

10. Elektrochemischer Meßfühler nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrode (50) eine Innenpumpelektrode (31) und/oder eine Referenzelektrode (21) mit den entsprechenden Elektrodenzuleitungen (32, 22) einer Meßzelle sind/ist.

25

11. Elektrochemischer Meßfühler zur Bestimmung von Gaskomponenten und/oder Gaskonzentrationen in Gasgemischen mit mindestens einer auf einem ionenleitenden Festelektrolytkörper angeordneten Elektrode, zu der eine Elektrodenzuleitung geführt ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Elektrodenzuleitung (51) ein im Vergleich zum Material der Elektrode (50) niederohmiges Material aufweist.

30

12. Elektrochemischer Meßfühler nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrode (50) und die Elektrodenzuleitung (51) jeweils aus einem Cermet-Material gebildet sind und daß die wesentlichen keramischen Komponenten von Elektrode (50) und Elektrodenzuleitung (51) unterschiedlich sind.

13. Elektrochemischer Meßfühler nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die keramische Komponente der Elektrodenzuleitung (51) 5 - 10 Vol.-% Al_2O_3 aufweist.

14. Elektrochemischer Meßfühler nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die keramische Komponente der Elektrode (50) 10 - 60 Vol.-%, vorzugsweise 20 Vol.-% mit Y_2O_3 stabilisiertes ZrO_2 aufweist.

15. Elektrochemischer Meßfühler nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest die Elektrode (50) durch Zugabe eines Porenbildners eine erhöhte Porosität aufweist.

16. Elektrochemischer Meßfühler nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die metallische Komponente der Elektrode (50) und/oder der Elektrodenzuleitung (51) Pt aufweist.

17. Elektrochemischer Meßfühler nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen Elektrodenzuleitung (51) und Elektrode (50) ein keilförmiger Übergangsbereich (52) mit einer Überlappzone ausgebildet ist.

18. Elektrochemischer Meßfühler nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß Elektrodenzuleitung (51) und/oder Elektrode (50) in einer Schichtebene angeordnet sind/ist, in der sich ein in den Festelektrolytkörper eingebetteter Heizer (55) befindet.

19. Elektrochemischer Meßfühler nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Heizer (55) aus demselben Material wie die Elektrodenzuleitung (51) gefertigt ist.

20. Elektrochemischer Meßfühler nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrode (50) mit Elektrodenzuleitung (51) eine Außenpumpelektrode (40) und/oder eine Innenpumpelektrode (31) mit entsprechender Elektrodenzuleitung (41, 32) ist.

21. Elektrochemischer Meßfühler zur Bestimmung von Gaskomponenten und/oder Gaskonzentrationen in Gasgemischen mit mindestens einer auf einem ionenleitenden Festelektrolytkörper angeordneten Elektrode, zu der eine Elektrodenzuleitung geführt ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrodenzuleitung (51) ein im Vergleich zum Material der Elektrode (50) niederohmiges Material aufweist, das zudem im Vergleich zum Material der Elektrode (50) eine wesentlich geringere oder keine Ionenleitfähigkeit besitzt.

23.11.99 Pg

ROBERT BOSCH GMBH, 70442 Stuttgart

5

Elektrochemischer Meßfühler

Zusammenfassung

10

Die Erfindung betrifft einen elektrochemischen Meßfühler zum Bestimmen einer Gaskonzentration eines Meßgases mit einem Sensorelement, das mindestens eine auf einem ionenleitenden Festelektrolytkörper angeordneten Elektrode (50), zu der eine Elektrodenzuleitung (51) geführt ist, aufweist. Die

15

Elektrodenzuleitung (51) besteht aus einem Material, das im Vergleich zum Material der Elektrode (50) eine wesentlich geringere oder keine Ionenleitfähigkeit besitzt und/oder niederohmig ist.

20

(Figur 3)

25

Fig. 1

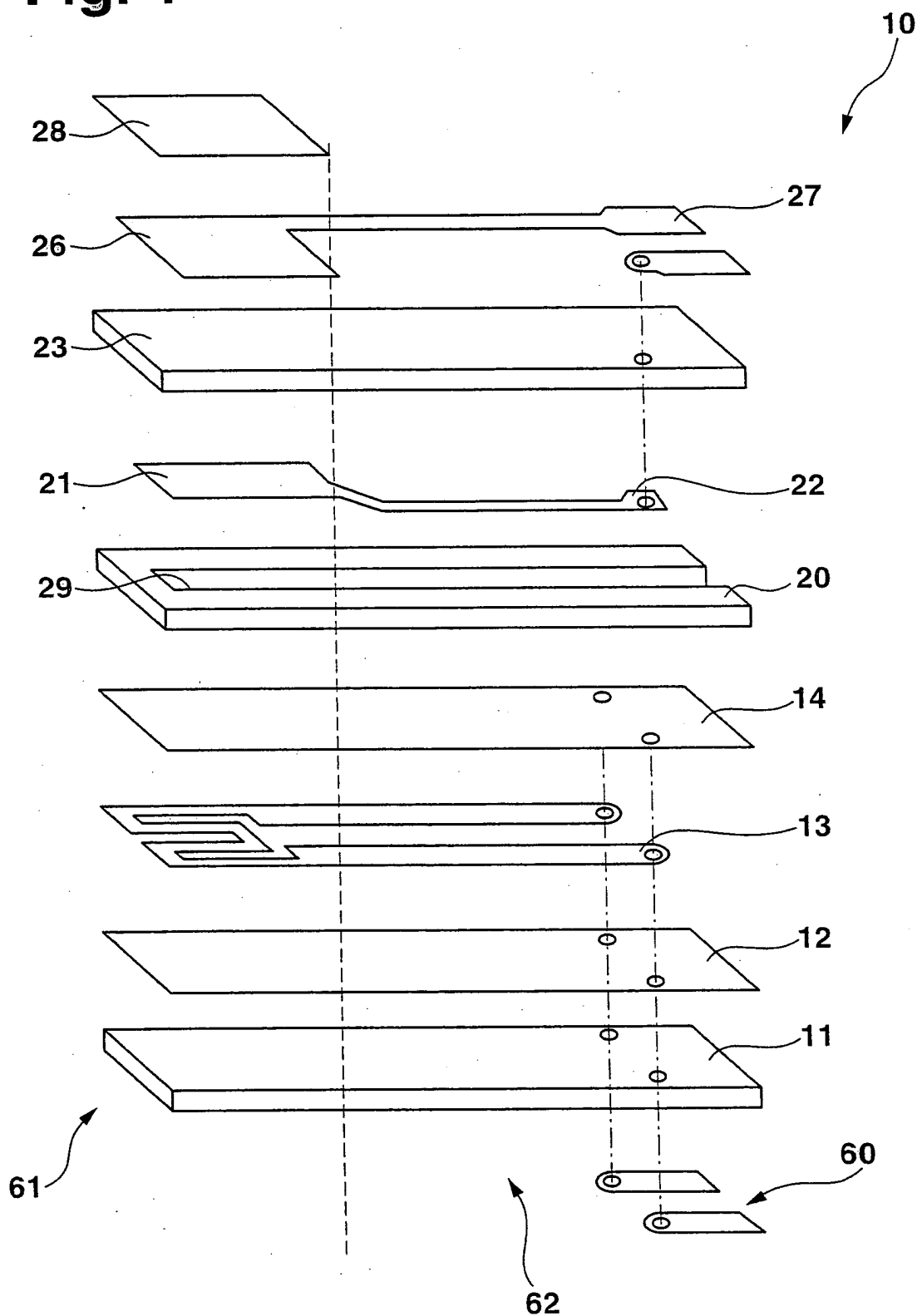


Fig. 2

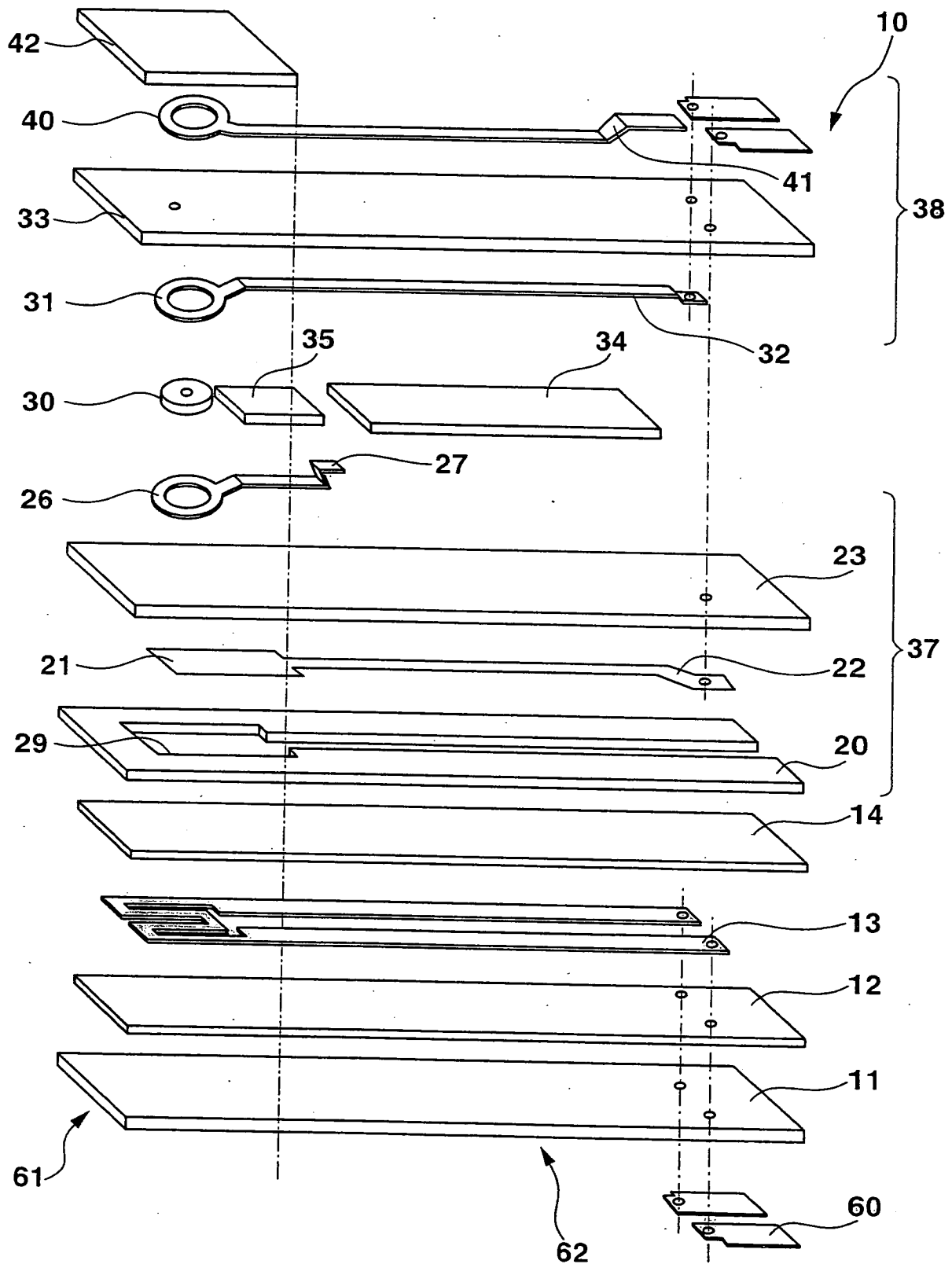
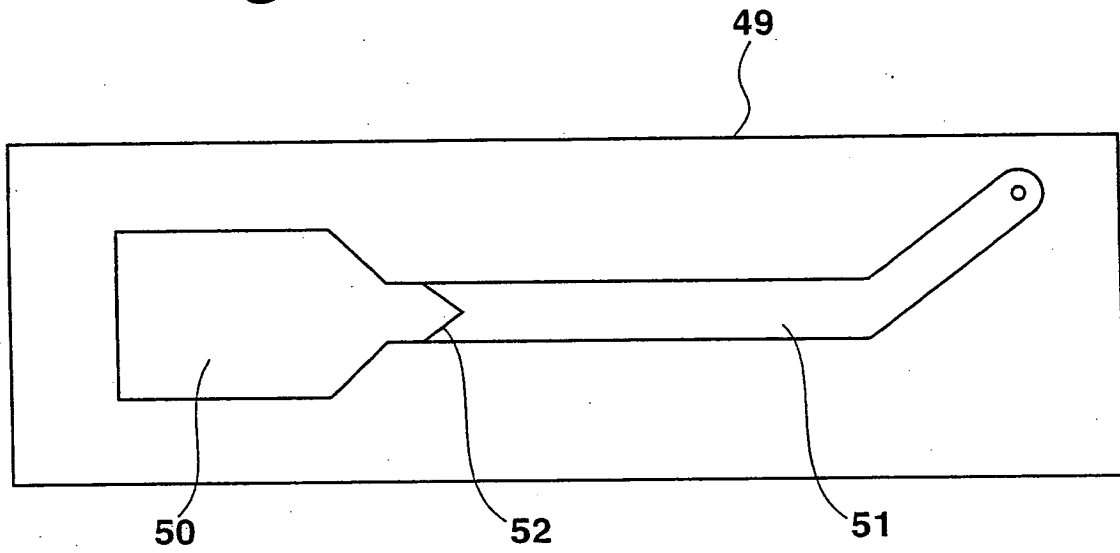


Fig. 3**Fig. 4**